Ueber aromatische Verbindungen mit mehrwertigem Jod.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Fakultät

der

Albert-Ludwigs-Universität

zu

Freiburg im Breisgau

von

Rudolf Schloss

aus

Wien.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Freiburg i. B.
Speyer & Kaerner, Universitätsbuchhandlung.
1911.

Dekan:

Geh. Hofrat Prof. Dr. Himstedt.

Referent:

Prof. Dr. Gattermann.

Druck von A. Bonz' Erben in Stuttgart.

Einleitung.

Bis zum Jahre 1885 waren in der organischen Chemie nur Verbindungen mit einwertigem Jod bekannt. In jenem Jahre gelang es Willgerodt, aus Jodbenzol das Phenyljodidchlorid[1], $C_6H_5JCl_2$, mit dreiwertigem Jod darzustellen.

Im Jahre 1892 erhielten V. Meyer und W. Wachter[2] durch Oxydation der o-Jodbenzoesäure mit rauchender Salpetersäure die o-Jodosobenzoesäure, in der das Jod ebenfalls dreiwertig ist. Bald darauf stellte Willgerodt die Jodosoverbindungen aus den Jodidchloriden mittelst Alkalien dar[3]. Durch Oxydation wurden dann aus den Jodosoverbindungen die beständigen Jodoverbindungen, als erste Jodobenzol, $C_6H_5JO_2$[4], erhalten; in diesen ist das Jod fünfwertig.

Durch Auflösen des Jodosobenzols in konzentrierter Schwefelsäure[5], weiter aber auch durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf eine äquimolekulare Mischung von Jodo- und Jodosobenzol erhielten V. Meyer und Chr. Hartmann[6] sog. Jodiniumverbindungen mit dreiwertigem Jod.

Von Willgerodt[7] wurden Jodiniumverbindungen im Jahre 1897 dadurch gewonnen, daß Jodidchloride

---

[1] Tageblatt d. 58. Vers. d. Naturf. u. Ärzte in Straßburg, Seite 185.

[2] B. XXV, 2632.

[3] B. XXV, 3495.

[4] B. XXV, 3500.

[5] B. XXVII, 426.

[6] B. XXVII, 432, 502, 1592.

[7] B. XXX, 56.

längere Zeit mit Quecksilberdiphenyl und Wasser verrieben wurden, wodurch die salzsauren Salze der Jodiniumbasen entstehen.

Von Herrn Professor Willgerodt wurde mir nun erstens die Aufgabe gestellt, aus dem o-Jod-p-toluidin[1] das o-Jod-p-bromtoluol und Derivate desselben mit mehrwertigem Jod herzustellen.

In diesem Sinne wurde nach Sandmeyer das o-Jod-p-bromtoluol dargestellt, aus dem dann das Jodidchlorid, die Jodoso- und eine asymmetrische Jodiniumbase mit ihren Salzen gewonnen wurden.

Ferner wurde das Jodbromtoluol zur o-Jod-p-brombenzoësäure oxydiert, und auch von diesem Stoffe wurden Verbindungen mit ein- und mehrwertigem Jod dargestellt.

Der II. Teil vorliegender Arbeit behandelt Derivate des von Schall und Dralle zuerst beschriebenen o-Jod-p-kresolmethyläthers[2].

Der o-Jod-p-kresolmethyläther wurde nach einer von Professor Willgerodt angegebenen Methode aus käuflichem Parakresolmethyläther und Chlorjod dargestellt, wobei gleichzeitig ein neuer isomerer Stoff, der m-Jod-p-kresolmethyläther entstand. Von beiden Isomeren konnten Derivate mit mehrwertigem Jod erhalten werden.

[1] B. XXXXI, 2813.
[2] B. XVII, 2533.

Experimenteller Teil.

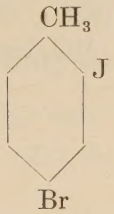
I. Teil.

Über p-Brom-o-jodtoluol und p-Brom-o-jodbenzoësäure und deren Derivate.

I. p-Brom-o-jodtoluol und Derivate desselben.

Als Ausgangsmaterial für den ersten Teil meiner Arbeit benutzte ich das von Willgerodt und Gartner beschriebene o-Jod-p-toluidin[1].

p-Brom-o-jodtoluol,



Zur Darstellung vorstehender Verbindung wurden 20 g o-Jod-p-toluidin in etwa 50 ccm Wasser suspendiert, mit 21 g (entsprechend 2 Molekülen) einer 48prozentigen Bromwasserstoffsäure versetzt und unter Eiskühlung mit einer Lösung von 4,6 g Natriumnitrit in 20 g Wasser diazotiert. Nach beendeter Diazotierung wird von Verunreinigungen abfiltriert und die Lösung unter ständigem Schütteln in eine in einem Kolben zum Sieden erhitzte wässrige Suspension von Kupferbromür (20 g auf 140 g Wasser) eintropfen gelassen. Es bildet sich ein schweres, braunes Öl, das sich am Boden des

[1] B. XXXXI, 2813.

Kolbens ansammelt. Nachdem die Hauptreaktion beendet ist, wird der Kolben noch einige Zeit auf dem Wasserbad erhitzt und das Öl ausgeäthert oder mit Wasserdampf überdestilliert.

Die ätherische Lösung des so gewonnenen Rohprodukts wird mit Chlorcalcium getrocknet, der Äther abdestilliert und das Öl schließlich fraktioniert destilliert. Sein Siedepunkt liegt bei 268°.

Um das Öl farblos und analysenrein zu bekommen, wurde es über Kaliumhydroxyd fraktioniert destilliert; hierbei bleibt ein großer Teil im Fraktionierkolben als Harz zurück. In einer braunen Flasche läßt sich das Öl lange Zeit wasserhell und unzersetzt aufbewahren. Am Lichte und bei höherer Temperatur bräunt es sich schnell durch Jodausscheidung.

Analyse:

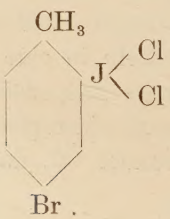
0,1854 g Sbst.: 0,1938 g CO_2, 0,0351 g H_2O.
C_7H_6JBr (Mol.-Gew. 296,98).

Berechnet:	Gefunden:
28,28 % C.	28,51 % C.
2,04 % H.	2,12 % C.

0,1673 g Sbst.: 0,2383 g AgJ + AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
69,68 % J + Br.	69,71 % J + Br.

p-Bromtoluol-o-jodidchlorid,



5 g des Jodbromtoluols wurden in etwa der 5fachen Gewichtsmenge Chloroform gelöst, worauf in die Lösung unter Eiskühlung solange ein trockener Chlorstrom eingeleitet wurde, bis sich eine reichliche Menge von Kristallen abgeschieden hatte. Die Reaktion ist nach etwa einer Stunde beendet. Das Reaktionsgemisch wird sodann in Ligroin gegossen, wodurch die Ausscheidung wesentlich gefördert wird. Aus Chloroform kristallisiert das Jodidchlorid in langen, gelben Nadeln. Versetzt man dagegen die Chloroformlösung mit Ligroin, so erhält man einen ganz feinkörnigen Niederschlag. Das Jodidchlorid wird abfiltriert, mit einem Gemisch von Chloroform und Ligroin gewaschen und auf einem Tonteller getrocknet. Das p-Bromtoluol-o-jodidchlorid ist an der Luft sehr beständig, in Chloroform leicht, in Ligroin aber schwer löslich. Sein Zersetzungspunkt liegt bei etwa 92°.

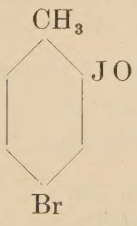
Analyse:

0,1546 g Sbst.: 8,3 ccm $^1/_{10}$ n $Na_2S_2O_3$.

$C_7H_6JBrCl_2$ (Mol.-Gew. 367,88).

Berechnet:	Gefunden:
19,28% Cl.	19,03% Cl.

p-Brom-o-jodosotoluol,



Vorstehende Substanz konnte nach der üblichen Darstellungsmethode nicht rein erhalten werden, da das Jodidchlorid sehr beständig ist. Sowohl nach mehrtägigem Stehen, als auch nach mehrtägigem Schütteln des frisch bereiteten Jodidchlorids mit 10 prozentiger Natronlauge in der Kälte war noch immer der größte Teil des p-Bromtoluol-o-jodidchlorids unverändert geblieben. Daß ein Teil sich umgesetzt hatte, konnte durch den Jodosogeruch konstatiert werden. Bei einem Versuche, durch Verreiben des Jodidchlorids mit warmer Natronlauge zum Ziele zu gelangen, zersetzte sich das Jodidchlorid, das Chlor wurde abgespalten und die Jodverbindung zurückerhalten. Nach diesen Misserfolgen wurde das Verfahren von Ortoleva[1] angewandt. Es wurden zu diesem Zweck 2 g Jodidchlorid in etwa 5 g Pyridin gelöst und unter Schütteln etwa 50 ccm Wasser hinzugegeben. Die Jodosoverbindung fiel als weißer Niederschlag aus, der mit Wasser, Chloroform und Äther gewaschen und dann getrocknet wurde. Das p-Brom-o-jodosotoluol ist in allen Lösungsmitteln unlöslich; weder in der Kälte noch in der Hitze bildet sich mit Eisessig ein Acetat. (Die gleiche Erscheinung zeigt das p-Chlor-o-jodosotoluol)[2]. Beim Erhitzen verpufft die Jodosoverbindung bei etwa 165°.

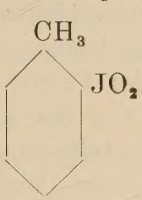
Analyse:

0,1359 g Sbst.: 8,85 ccm $^1/_{10}$ n $Na_2S_2O_3$.
C_7H_6OJBr (Mol.-Gew. 312,98).

Berechnet:	Gefunden:
akt. O 5,11 %.	O 5,20 %.

[1] Zentralblatt 1900 I, 722.
[2] Freiburger Dissertation von Johann Perl 1910.

Das p-Brom-o-jodotoluol,



konnte auf keinerlei Weise dargestellt werden. Kalte Natriumhypochloritlösung wirkte bei gewöhnlicher Temperatur auf das Jodidchlorid nur wenig ein, und in der Wärme trat sofort Zersetzung ein. Nach dem Verfahren von Ortoleva wurde das Jodbromtoluol in Pyridin gelöst und unter Zusatz von wenig Wasser Chlorgas in die Lösung geleitet; hierbei entstand aber immer nur — wie auch die Versuche modifiziert werden mochten — das o-Jodoso-p-bromtoluol. Während die Jodidchloride von p-Nitro-o-jodtoluol[1] und p-Chlor-o-jodtoluol ganz glatt mit Natriumhypochloritlösung in die entsprechenden Jodoverbindungen übergehen, konnte bei dieser Bromverbindung die obere Grenze der Oxydation nicht erreicht werden. Dieselbe Erscheinung ergab sich bei den Versuchen, die Jodoverbindung der Jodbrombenzoësäure zu erhalten.

Phenyl-p-brom-o-tolyl-jodiniumhydroxyd und Salze desselben.

Phenyl-p-brom-o-tolyl-jodiniumhydroxyd,

$$(C_6H_5)(C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot Br) \cdot J \cdot OH.$$

Da die hier in Betracht kommende Jodosoverbindung in Wasser unlöslich ist, so war eine Darstellung nach V. Meyers Methode[2] unmöglich. Es wurde daher das

[1] B. XXXXI, 2078.
[2] B. XXVII, 1592.

Verfahren Willgerodts[1] angewandt, nach dem unsymmetrische Jodiniumverbindungen mit Quecksilberarylen gewonnen werden können.

Zur Darstellung des Phenyl-p-brom-o-tolyl-jodiniumhydroxyds wurde 1 g des p-Bromtoluol-o-jodidchlorids mit 1,4 g Quecksilberdiphenyl zunächst ohne Zusatz von Wasser in einem Porzellanmörser innig verrieben. Nach kurzem Stehen trat das Gemisch in Reaktion, wobei sich das gelblich weiße Pulver in eine klebrige, teigige Masse verwandelte. Diese wurde mit viel Wasser digeriert und durch eine Turbine kräftig gerührt. Durch Erwärmen des Wassers und Zufügen von einigen Tropfen Benzols wird die Lösung des Chlorides und dadurch die Reaktion bedeutend gefördert. Nach einigen Stunden wurde die erhaltene wäßrige Jodiniumchloridlösung vom Phenylquecksilberchlorid abfiltriert und mit feuchtem Silberoxyd und Wasser mit Hilfe einer Turbine kräftig verrührt. Die vom Chlorsilber abfiltrierte Lösung zeigte dann eine sehr starke alkalische Reaktion, wodurch das Vorhandensein der Jodiniumbase nachgewiesen war.

Phenyl-p-brom-o-tolyl-jodiniumjodid,

$C_6H_5(C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot Br) \cdot J \cdot J.$

Das Jodid der Jodiniumbase fällt auf Zusatz von Jodkalium zu der wäßrigen Lösung des Chlorides als feinverteilter, gelblich weißer Niederschlag aus. Fast quantitativ verläuft die Reaktion auch bei Behandlung der Basenlösung mit Jodkalium. In organischen Lösungsmitteln ist das Jodid nur schwer löslich. Aus Alkohol erhält man gelblich weiße Nadeln, die sich aber am Lichte in kurzer Zeit dunkel färben. Der Schmelzpunkt des Jodids liegt bei 153,5°.

[1] B. XXX, 57, XXXI, 915.

Analyse:

0,1763 g Sbst.: 0,2311 g AgJ + AgBr.

$C_{13}H_{11}J_2Br$ (Mol.-Gew. 500,98).

Berechnet:	Gefunden:
J + Br 66,65 %.	J + Br 66,55 %.

Phenyl-p-brom-o-tolyljodiniumchlorid-Platinchlorid,

$[C_6H_5(JCl)C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot Br]_2$, $PtCl_4$.

Die mit verdünnter Salzsäure angesäuerte wäßrige Lösung der Base gibt auf Zusatz von Platinchlorid einen gelben Niederschlag. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, scheidet sich das Platindoppelsalz in winzigen, gelben Kristallen ab.

Analyse:

0,0364 g Sbst.: 0,0060 g Pt.

$C_{26}H_{22}Cl_6Br_2J_2Pt$ (Mol.-Gew. 1155,5).

Berechnet:	Gefunden:
Pt 16,86 %.	Pt 16,48 %.

II. p-Brom-o-jodbenzoësäure und Derivate derselben.

p-Brom-o-jodbenzoësäure,

Zur Darstellung der p-Brom-o-jodbenzoësäure wurden 2 g des Jodbromtoluols mit etwa 30 ccm Salpetersäure (Dichte 1,3) im Einschlußrohre einige Stunden auf 90—95° erhitzt. Bei Steigerung der Temperatur verminderte sich die Ausbeute beträchtlich. Nach dem Erkalten und Öffnen des Rohres wurden die zentimeterlangen, gelblich weißen Nadeln der entstandenen Säure abfiltriert und zunächst mechanisch von einigen rötlichen Klumpen getrennt, die aus unzersetzter Substanz, abgeschiedenem Jod und Säurekristallen bestanden. Eine geringe Jodabscheidung ist bei diesem Oxydationsprozeß nicht zu verhindern. Die rohe Säure wurde zur völligen Reinigung in verdünnter Natronlauge gelöst, der letzte Rest des Jodbromtoluols durch Ausschütteln mit Äther entfernt, und die Säure aus der Lösung mit Salpetersäure ausgefällt. Zur Analyse wurde die Säure aus heißem Wasser umkristallisiert. Sie stellt dann in reinem Zustande lange, schneeweiße Nadeln dar. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 163°.

Da die Oxydation des Jodbromtoluols zur Säure im Einschlußrohre schon bei 90° erfolgt, so versuchte ich später mit gutem Erfolge ihre Darstellung durch Kochen des Ausgangsmaterials mit verdünnter Salpetersäure in einem Kolben mit Rückflußkühler. Zu diesem Zweck wurden je 2 g des Jodbromtoluols in einem Glaskolben mit eingeschliffenem Rückflußkühler etwa 4 Stunden lang mit 50 ccm Salpetersäure (Spez. Gew. 1,25 bis 1,28) erhitzt. Nach dem Erkalten war der Boden des Gefäßes mit zentimeterlangen Nadeln der Säure bedeckt. Die Ausbeute war wesentlich besser als bei der Oxydation im Bombenrohr. Eine Abscheidung von Jod ließ sich auch hier — wie die Versuche auch modifiziert wurden — niemals ganz vermeiden. Da auch bei der Oxydation im Kolben ein Teil der Substanz selbst beim längeren Erhitzen nicht oxydiert wurde und beim Erkalten mit Säurekristallen vermengt

in Klumpenform zurückblieb, so wurde ein Kolben konstruiert, in dessen weiten Hals neben dem Rückflußkühler noch ein Rührer eingeschliffen war. Der Rührer war mit einer Quecksilberdichtung abgeschlossen und wurde mittelst einer Turbine in Bewegung gesetzt. Durch gleichzeitiges Rühren und Erhitzen des Reaktionsgemisches, eventuell unter Zusatz einiger Tropfen Äthers, wurde die Ausbeute an Säure ganz beträchtlich vermehrt.

Die Reinigung der rohen Säure geschah wieder in der oben angegebenen Weise. Die Säure ist in heißem Wasser, in Alkohol und Äther leicht, in Chloroform, Ligroin und kaltem Wasser schwer löslich.

Analyse
nach Dennstedt:

0,1569 g Sbst.: 0,1456 g CO_2, 0,0179 g H_2O,
0,2033 g AgJ + AgBr.
$C_7H_4O_2JBr$ (Mol.-Gew. 326,96).

Berechnet:	Gefunden:
C 25,69 %.	C 25,31 %.
H 1,23 %.	H 1,28 %.
J + Br 63,29 %.	J + Br 63,42 %.

Derivate der p-Brom-o-jodbenzoësäure.

Das Natriumsalz,

$C_6H_3JBrCO_2Na + 2\,H_2O$.

Zur Darstellung des Natriumsalzes wurde die Säure so lange mit einer Lösung von chemisch reinem Natriumhydroxyd in Wasser versetzt, bis nur noch ein kleiner Überschuß der festen Säure ungelöst zurückblieb. Von

dieser wurde abfiltriert. Aus der eingeengten Lösung fällt das Natriumsalz in Form silberglänzender Flitterchen aus. Es kristallisiert mit 2 Molekülen Wasser, die es beim Erhitzen über 110° verliert. Das Natriumsalz ist schon in kaltem Wasser ungemein löslich, in Alkohol löst es sich weniger leicht.

Zur Wasserbestimmung wurde das Salz auf 130° bis zum konstanten Gewicht erhitzt.

Analyse:

a) Wasserbestimmung.

0,1243 g Sbst.: 0,0116 g H_2O.

$C_7H_3JBrO_2Na + 2\,H_2O = C_7H_7O_4JBrNa$

(Mol.-Gew. 385,03).

Berechnet:	Gefunden:
$2\,H_2O$:	
H_2O 9,35%.	H_2O 9,33%.

b) Natriumbestimmung.

0,1127 g entwässerte Sbst.: 0,0232 g Na_2SO_4.

$C_7H_3JBrO_2Na$ (Mol.-Gew. 349).

Berechnet:	Gefunden:
Na 6,60%.	Na 6,68%.

Das Bariumsalz,

$(C_6H_3 \cdot J \cdot Br \cdot CO_2)_2Ba + 2\,H_2O$.

Zur Darstellung des Bariumsalzes wurde die wäßrige Lösung der Säure mit Bariumcarbonat gekocht; vom überschüssigem Bariumcarbonat wurde abfiltriert und das Filtrat eingeengt. Aus der Lösung kristal-

lisierte das Bariumsalz in schönen, prismatischen Tafeln, die etwas gelblich gefärbt waren. Durch nochmaliges Umkristallisieren wurde die Verbindung rein weiß erhalten. Sie enthält 2 Moleküle Kristallwasser.

Analyse:

a) Wasserbestimmung.

0,1371 g Sbst.: 0,0059 g H_2O.

$C_{14}H_6J_2Br_2O_4Ba + 2\,H_2O = C_{14}H_{10}J_2Br_2O_6Ba$
(Mol.-Gew. 825,37).

Berechnet:	Gefunden:
H_2O 4,36 %.	H_2O 4,30 %.

b) Bariumbestimmung.

0,1312 g wasserfreie Sbst.: 0,0393 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_6J_2Br_2O_4Ba$ (Mol.-Gew. 789,34).

Berechnet:	Gefunden:
Ba 17,33 %.	Ba 17,63 %.

Das Silbersalz,

$C_6H_3J\,Br \cdot CO_2Ag$.

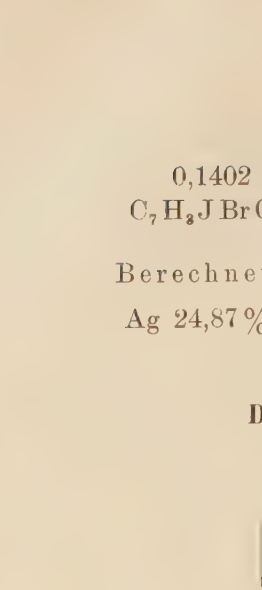
Beim Versetzen der wäßrig alkoholischen Lösung der Säure mit wäßriger Silbernitratlösung fällt das Silbersalz sofort als kristallinischer Niederschlag aus, der zuerst schneeweiß ist, sich jedoch bald am Lichte bräunt. Da das Silbersalz in Alkohol und kaltem Wasser unlöslich ist und sich in heißem Wasser nur geringe Mengen davon auflösen, so war ein Umkristallisieren nicht möglich. Zur Analyse wurde die Substanz an der Luft abgeglüht und der Rückstand im Wasserstoffstrome zu metallischem Silber reduziert.

Analyse:

0,1402 g Sbst.: 0,0352 g Ag.
$C_7H_3JBrO_2Ag$ (Mol.-Gew. 433,88).

Berechnet:	Gefunden:
Ag 24,87 %.	Ag 25,11 %.

Der Methylester,



Der Methylester wurde dargestellt durch 3—4stündiges Kochen der Säure mit HCl-haltigem Methylalkohol (er enthielt 3—4% Chlorwasserstoff) am Rückflußkühler. Darauf wurde die Hauptmenge des Methylalkohols abdestilliert und der Rest in Wasser gegossen. Zur Entfernung nicht umgesetzter Jodbrombenzoësäure und der noch etwa anhaftenden Salzsäure wurde der ausgefallene Ester mit Sodalösung geschüttelt und nach dem Trocknen fraktioniert destilliert. Der Ester stellt ein wohlriechendes, farbloses Öl dar, das zwischen 270° und 290° siedet. Ein konstanter Siedepunkt konnte nicht erhalten werden, weil zu geringe Mengen des Öls vorhanden waren.

Analyse:

0,1823 g Sbst.: 0,2249 g AgJ + AgBr.
$C_8H_6O_2JBr$ (Mol.-Gew. 340,97).

Berechnet:	Gefunden:
J + Br 60,69 %.	J + Br 60,39 %.

Der Äthylester,

Zur Darstellung dieses Esters wurde die Säure mit absolutem Alkohol und einigen Kubikzentimetern konzentrierter Schwefelsäure mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht. Der Äthylester, der auf dieselbe Weise rein dargestellt wurde wie der Methylester, ist wie dieser ein schweres, wohlriechendes Öl von wasserheller Farbe. Bei längerem Stehen am Licht bräunt er sich durch Jodausscheidung. Der Siedepunkt liegt höher als der des Methylesters und konnte wegen geringer Substanzmenge nicht genau festgestellt werden.

Analyse:

0,1743 g Sbst.: 0,2061 g AgJ + AgBr.

$C_9H_8O_2JBr$ (Mol.-Gew. 354,99).

Berechnet:	Gefunden:
J + Br 58,29 %.	J + Br 57,88 %.

Das o-Jod-p-brombenzoylchlorid,

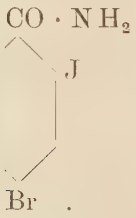
5 g feingepulperte Jodbrombenzoësäure wurden mit 3,6 g Phosphorpentachlorid in einem Kölbchen mit kleiner Flamme erhitzt, bis das Gemisch zu einer dunkelgelben Flüssigkeit zusammengeschmolzen war. Nachdem die Schmelze noch einige Zeit auf einem Wasserbad erwärmt worden war, erstarrte sie beim Erkalten zu einer körnigen, grauen Masse, die in Benzol gelöst wurde. Aus der Lösung kristallisierte das Säurechlorid in schmutzig grauen Kristallen, die sorgfältig mit Benzol gewaschen und im Exsiccator getrocknet wurden. Nochmals aus Benzol umkristallisiert, entstanden gelblich weiße Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 80° lag. Das Säurechlorid ist ein sehr beständiger Stoff, der von kaltem Wasser gar nicht und von heißem nur langsam angegriffen wird.

Analyse:

0,1509 g Sbst.: 0,2486 g $AgJ + AgBr + AgCl$.
$C_7H_3OJBrCl$ (Mol.-Gew. 345,40).

Berechnet:	Gefunden:
J + Br + Cl 70,17 %.	J + Br + Cl 70,53 %.

Das Säureamid,



Zur Darstellung des Säureamids wurde das Säurechlorid mit einem Überschuß von Ammoniumcarbonat so lange auf einem Wasserbade erhitzt, bis der charak-

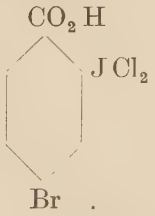
teristische Geruch des Säurechlorides verschwunden war. Darauf wird das Reaktionsgemisch mit Wasser geschüttelt, das ungelöst bleibende Säureamid abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Es stellt schmutzig weiße Nädelchen dar, die bei 206° schmelzen.

Analyse:

0,1273 g Sbst.: 4,50 ccm N · B = 740 mm · T = 20°.
C_7H_5ONJBr (Mol.-Gew. 325,98).

Berechnet:	Gefunden:
N 4,30%.	N 4,01%.

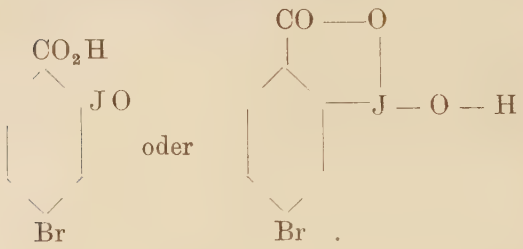
Jodidchlorid der Jod-brombenzoësäure,



Da die Säure in den bei der Darstellung von Jodidchloriden üblichen Lösungsmitteln (Chloroform, Eisessig, Ligroin) nur wenig löslich ist, so wurde folgendermaßen verfahren: Die Säure (2 g) wurde fein pulverisiert, mit etwa 5 ccm Chloroform innig vermengt und in dieses Gemisch 5—6 Stunden ein trockener Chlorstrom eingeleitet. Das verdunstete Chloroform wurde von Zeit zu Zeit ergänzt. Es bildete sich dabei das Jodidchlorid als ein feines, schwefelgelbes, kristallinisches Pulver, das sich aber schon beim Absaugen auf dem Filter zum Teil mit dem Wasser der Luft umsetzte und in die Jodosoverbindung überging. Zum Teil ging das Jodidchlorid

auch durch Abgabe von Chlor in die ursprüngliche Säure zurück. Bei diesen Prozessen geht die gelbe Färbung rasch in ein gelbliches Weiß über. Eine Analyse konnte daher mit dem Jodidchlorid nicht ausgeführt werden.

p-Brom-o-jodosobenzoësäure,



Das frischbereitete Jodidchlorid wird mit Wasser in einer Reibschale innig verrieben und dann einige Stunden stehen gelassen, wobei die gelbe Farbe des Jodidchlorids in eine rein weiße übergeht. An Stelle von Wasser kann man auch das Jodidchlorid mit verdünnter Natronlauge verreiben. Aus der entstehenden klaren Lösung des Natriumsalzes wird die Jodososäure auf Zusatz von verdünnter Salzsäure in weißen Flocken ausgefällt. Zur Reinigung wird die Säure abfiltriert, mit Wasser, Alkohol und schließlich noch sehr gründlich mit Äther gewaschen. Durch die Behandlung mit Äther erzielt man eine Trennung der Jodososäure, die in organischen Lösungsmitteln fast gar nicht löslich ist, von der Jodbrombenzoësäure. Letztere kann aus der ätherischen Lösung durch Abdunsten wiedergewonnen werden. Handelt es sich um die Darstellung größerer Mengen der Jodososäure, so zieht man zweckmäßig die Jodbrombenzoësäure im Soxhletapparat aus. Auf einem Tonteller getrocknet bildet die Jodososäure

ein weißes, amorphes Pulver. Aus sehr viel heißem Wasser umkristallisiert, fällt sie beim Erkalten in schönen, schneeweißen Nadeln aus, die sich zu Büscheln zusammenlagern.

Der Schmelzpunkt der Säure ist nicht konstant und wechselt je nach der Darstellungsweise. Es wurden die Schmelzpunkte 212°, 214° und 219° gefunden. Die Jodosobrombenzoësäure ist in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich. In heißem Wasser ist sie etwas, in kaltem Wasser dagegen nicht löslich. Sie ist eine überaus beständige Verbindung; beständig auch gegen Oxydationsmittel wie Natriumhypochlorit und Brom und Natronlauge. Es konnte daher auf keine Weise die höhere Oxydationsstufe, die Jodosäure, hergestellt werden.

Analyse:

0,1541 g Sbst.: 8,55 ccm $^1/_{10}$ n $Na_2S_2O_3$.

$C_7H_4O_3JBr$ (Mol.-Gew. 342,96).

Berechnet:	Gefunden:
akt. O 4,66%.	akt. O 4,44%.

Das Natriumsalz der Jodososäure,

$C_6H_3Br(JO) \cdot CO_2Na$.

Dieses Salz wurde dargestellt durch Erwärmen der Jodososäure mit einer Lösung chemisch reinen Natriumhydroxyds in Wasser; es muß hierbei immer etwas überschüssige Säure ungelöst bleiben. Nach dem Abfiltrieren der überschüssigen Säure wird die Salzlösung bis fast zur Trockne eingedampft. Die beim Erkalten sich abscheidenden Kristalle werden aus verdünntem Alkohol nochmals umkristallisiert. Das Natriumsalz bildet gelblich weiße, glänzende Flitterchen, die selbst in kaltem Wasser leicht löslich sind.

Analyse:

0,1421 g Sbst.: 0,0271 g Na_2SO_4 .
$C_7H_3O_3JBrNa$ (Mol.-Gew. 365).

Berechnet:	Gefunden:
Na 6,32 %.	Na 6,18 %.

Das Silbersalz,

$C_6H_3Br(JO) \cdot CO_2Ag$.

Löst man die Säure in einer geringen Menge konzentrierten Ammoniaks und versetzt die klare Lösung mit konzentrierter Silbernitratlösung, so fällt das Silbersalz als weißer Niederschlag aus. Aus sehr viel heißem Wasser umkristallisiert, bildet es weiße Nadeln, die an der Luft schnell braun werden.

Analyse:

0,1850 g Sbst.: 0,0584 g AgCl .
$C_7H_3O_3JBrAg$ (Mol.-Gew. 449,88).

Berechnet:	Gefunden:
Ag 23,99 %.	Ag 23,76 %.

Das Kupfersalz der Jodososäure,

$[C_6H_3Br(JO) \cdot CO_2]_2Cu$.

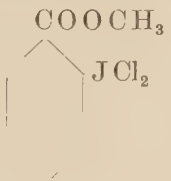
Zu einer ammoniakalischen Lösung der Jodososäure fügt man konzentrierte Kupfersulfatlösung hinzu. Es fällt alsdann ein dunkelgrün gefärbter, flockiger, amorpher Niederschlag aus, der sich nicht umkristallisieren läßt. Zur Analyse wird der sorgfältig gewaschene Niederschlag in einem Sauerstoffstrome geglüht und das Kupfer als Kupferoxyd bestimmt.

Analyse:

0,1390 g Sbst.: 0,0146 g CuO .
$Cl_{14}H_6O_6J_2Br_2Cu$ (Mol.-Gew. 747,51).

Berechnet:	Gefunden:
Cu 8,51 %.	Cu 8,39 %.

Jodidchlorid des Methylesters.



Der Methylester wurde in etwas Chloroform gelöst und trockenes Chlor in die Lösung eingeleitet. Das Jodidchlorid fiel in schönen, gelb gefärbten Nadeln aus, die mit Ligroin gewaschen und auf einem Tonteller getrocknet wurden. An der Luft ist es sehr beständig und kann eine Zeitlang aufbewahrt werden.

Analyse:

0,0972 g Sbst.: 4,7 ccm $^1/_{10}$ n$Na_2S_2O_3$.
$C_8H_6O_2JBrCl_2$ (Mol.-Gew. 411,87).

Berechnet:	Gefunden:
Cl 17,22 %.	Cl 17,14 %.

II. Teil.

Über Ortho- und Meta-jod-p-kresolmethyläther und deren Derivate mit mehrwertigem Jod.

Zur Darstellung des von Schall und Dralle[1] beschriebenen o-Jod-p-kresolmethyläthers

wurde nicht die in der Literatur angegebene, etwas umständliche Darstellungsmethode (Jodieren von Parakresolnatrium, Entfernen von Dijodderivaten und Methylierung durch Jodmethyl) benutzt, sondern es wurde der käufliche Parakresolmethyläther als Ausgangsmaterial gewählt.

Dieser Äther wurde nach einem von Herrn Prof. Willgerodt angegebenen Verfahren in der Weise jodiert, daß äquimolekulare Mengen von Chlorjod und p-Kresoläther in Eisessig gelöst und so lange am Rückflußkühler erhitzt wurden, bis keine Dämpfe von Salzsäure mehr entwichen. Das zu dieser Reaktion nötige Chlorjod wurde dargestellt durch Einwirkung von Chlor auf eine abgewogene, dem Äther entsprechende Menge fein pulverisierten Jods (1 At.-Gew.); nachträglich wurde das nebenbei gebildete Jodtrichlorid durch Erhitzen in Mono-

[1] B. XVII, 2533.

chlorjod zurückverwandelt. Die braunrote Eisessiglösung von Chlorjod wurde dann tropfenweise in die Eisessiglösung des Kresoläthers eingetragen und schließlich das Gemisch am Rückflußkühler erhitzt. Bei Verwendung von 12 g Äther ist die Reaktion in dreiviertel Stunden beendigt. Das Reaktionsgemisch wird sodann in Wasser gegossen und mit einer Lösung von schwefliger Säure gut durchgeschüttelt, bis die sich ausscheidenden Substanzen nur noch gelblich erscheinen. Die entstandenen Jodäther ballen sich hierbei zunächst zu einem mit Kristallen durchsetzten Ölkuchen zusammen, der noch so lange mit schwefliger Säure zu behandeln ist, bis die bräunliche Farbe verschwunden ist.

Um das Öl von der festen Substanz zu trennen, wurde das Gemenge in verdünntem Alkohol gelöst. Beim Erkalten kristallisiert dann der eine Stoff in schönen, weißen Blättchen aus, während das Öl in Lösung bleibt. Zur Reinigung wurde das Öl mit Wasserdampf überdestilliert, in Äther aufgenommen, mit schwefliger Säure behandelt und schließlich nach dem Trocknen fraktioniert destilliert. Es erwies sich als der von Schall und Dralle beschriebene o-Jod-p-kresolmethyläther,

vom Siedepunkt 237—238°.

Die erhaltene feste Verbindung wurde nochmals aus Alkohol umkristallisert. Sie scheidet sich aus dem Lösungsmittel in schönen, weißen, rhombischen Blättchen ab, die bei 75° schmelzen. In allen organischen Lösungs-

mitteln ist diese Substanz löslich, in Wasser ist sie unlöslich.

Durch Analyse wurde festgestellt, daß dieser Verbindung die Formel C_8H_9OJ zukommt, daß in ihr also ein isomerer Jod-p-kresol-methyläther vorliegt. Unter der Voraussetzung, daß der von Schall und Dralle beschriebene Jod-kresolmethyläther tatsächlich das Jod in der Orthostellung enthält, kommt dieser neuen Verbindung, dem m-Jod-p-kresolmethyläther, die folgende Formel zu:

Analyse:

0,1245 g Sbst.: 0,0426 g H_2O, 0,1793 g CO_2, 0,0635 g AgJ.
C_8H_9OJ (Mol.-Gew. 284,04).

Berechnet:	Gefunden:
C 38,70 %.	C 39,28 %.
H 3,66 %.	H 3,83 %.
J 51,19 %.	J 51,00 %.

p-Kresolmethyläther-o-jodidchlorid,

Unter Eiskühlung wurde in die Ligroinlösung des oben beschriebenen Öles trockenes Chlor eingeleitet, wobei fast sofort ein dichter Niederschlag von Jodidchlorid ausfiel. Um Substitution von Chlor in der Seitenkette zu verhüten, wurde die Chlorierung nach wenigen Minuten unterbrochen, der entstandene Niederschlag sofort abfiltriert, mit Ligroin gewaschen, abgepreßt und dann sofort titriert. Dieses Jodidchlorid bildet schöne, gelbe Nadeln, die in Chloroform, Äther leicht löslich, in Ligroin dagegen fast unlöslich sind. An der Luft zersetzt es sich in wenigen Minuten unter Rückbildung der Jodverbindung. Bei der Behandlung mit verdünnter Natronlauge zersetzt es sich gleichfalls. Die Zersetzung der Substanz geht so schnell vor sich, daß beim Analysieren ein richtiges Resultat nicht erwartet werden konnte. Die Analysen gaben 4—7% Chlor zu wenig.

Phenyl-p-kresolmethyläther-o-jodiniumjodid,

1 g Jodidchlorid wurde mit 1,5 g Quecksilberdiphenyl unter Zusatz von einigen Tropfen Wasser innig verrieben und das teigartige Gemenge mit Wasser einige Stunden in einem Schüttelapparat durchgeschüttelt. Das entstandene Phenylquecksilberchlorid wurde abfiltriert und die Lösung des Jodiniumchlorids mit Jodkalium versetzt; dabei fiel sofort ein gelber Niederschlag aus, der nach dem Zusammenballen abfiltriert wurde.

Aus Alkohol umkristallisiert, entstehen gelblich weiße Nadeln, die büschelig verfilzt sind und sich am Lichte etwas dunkler färben. Das Jodiniumjodid schmilzt bei 181°. In organischen Lösungsmitteln ist es nur schwer löslich.

Analyse:

0,0931 g Sbst.: 0,0965 g AgJ.

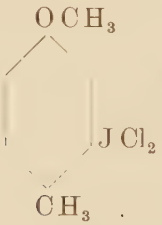
$C_{14}H_{14}OJ_2$ (Mol.-Gew. 452,05).

Berechnet:	Gefunden:
J 56,17%.	J 56,03%.

Wegen der großen Zersetzlichkeit des p-Kresolmethyläther-o-jodidchlorides sind weitere Derivate davon nicht dargestellt worden.

Derivate des Meta-jod-p-kresolmethyläthers.

p-Kresolmethyläther-m-jodidchlorid,



1 g des festen Jod-p-kresolmethyläthers wurde in etwa 5 ccm Ligroin gelöst und unter Eiskühlung Chlor eingeleitet. Schon nach wenigen Minuten hatte sich das Jodidchlorid in Form orangegelber, verfilzter Nädelchen abgeschieden, die sofort abfiltriert und mit Ligroin nachgewaschen wurden. Auch hier wurde die Chlorierung nach wenigen Minuten unterbrochen, um eine

substituierende Chlorierung des Ausgangsmateriales zu verhüten. In das vom Jodidchlorid erhaltene Filtrat wurde dann wiederum Chlor eingeleitet, wodurch nochmals ein reichlicher Niederschlag von Jodidchlorid erhalten wurde.

Das Metajodidchlorid ist viel beständiger als die entsprechende Orthoverbindung. Auf einem Tonteller hält es sich mehrere Tage lang und kann sogar durch Abdunsten des Lösungsmittels gewonnen werden.

Von dieser Verbindung sei noch erwähnt, daß sie orangegelbe Nädelchen bildet, die in Chloroform, Eisessig und Äther leicht, in Ligroin dagegen sehr schwer löslich sind; ihr Zersetzungspunkt liegt bei 58—60°.

Mit Natronlauge setzt sich das Jodidchlorid fast quantitativ zur Jodosoverbindung um, während es sich mit Natriumhypochloritlösung zersetzt.

Analyse:

0,0865 g Sbst.: 5,25 ccm $^1/_{10}$ n $Na_2S_2O_3$.
$C_8H_9OJCl_2$ (Mol.-Gew. 319,94).

Berechnet:	Gefunden:
Cl 22,23 %.	Cl 21,51 %.

Meta-jodoso-p-kresolmethyläther,

Das Jodidchlorid des p-Kresolmethyläther-m-jodids wurde mit 10prozentiger Natronlauge innig verrieben

und kurze Zeit im Schüttelapparat so lange durchgeschüttelt, bis die gelbe Farbe des Jodidchlorids der weißen der Jodosoverbindung gewichen war. Der flockige, weiße Stoff, der entstanden ist, wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und mit Äther ausgeschüttelt, um nicht umgewandeltes Jodidchlorid oder rückgebildetes Jodid zu lösen. Die Umsetzung des Jodidchlorids zur Jodosoverbindung verläuft beinahe quantitativ.

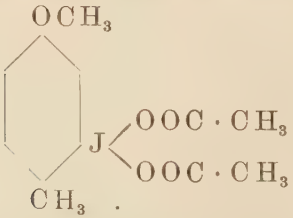
Getrocknet bildet die Jodosoverbindung einen weißen, schwach gelblich gefärbten, amorphen Stoff, der bei 176° verpufft. Er ist recht beständig und löst sich in Eisessig unter Bildung eines Acetats. Beim Kochen mit Wasser, Einleiten von Wasserdampf, Kochen mit Natriumhypochloritlösung zersetzt sich die Jodosoverbindung, ohne den Meta-jodo-p-kresolmethyläther zu bilden.

Analyse:

0,0889 g Sbst.: 6,4 ccm $^1/_{10}$ n$Na_2S_2O_3$.
$C_8H_9JO_2$ (Mol.-Gew. 264,04).

Berechnet:	Gefunden:
akt. O 6,06 %.	akt. O 5,76 %.

p-Kresolmethyläther-m-jodoso-acetat,



Der m-Jodoso-p-kresolmethyläther löst sich schon in der Kälte außerordentlich leicht in Eisessig. Läßt

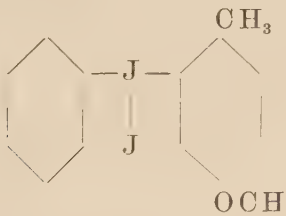
man die Lösung langsam abdunsten, so scheiden sich lange, seidenglänzende, weiße Kristalle ab, die an Eisblumen erinnern. Der Schmelzpunkt des Acetates liegt bei 120—122°. Das auf einem Tonteller abgepreßte und getrocknete Acetat wurde titriert.

Analyse:

0,0502 g Sbst.: 2,6 ccm $^1/_{10}$ n $Na_2S_2O_3$.
$C_{12}H_{15}O_5J$ (Mol.-Gew. 366,08).

Berechnet:	Gefunden:
akt. O 4,37 %.	akt. O 4,14 %.

Phenyl-p-kresolmethyläther-m-jodiniumjodid,



1 g p-Kresolmethyläther-m-jodidchlorid wurde mit 1,5 g Quecksilberdiphenyl und etwas Wasser innig verrieben und dann mit Wasser einige Stunden geschüttelt.

Auf Zusatz von Jodkalium zu der Lösung des Jodiniumchlorides fielen reichliche Mengen eines gelben, flockigen Niederschlages aus, der abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert wurde. Hierbei wurden weiße Nädelchen, die rosettenförmig angeordnet waren, erhalten. Abfiltriert und gut gewaschen, erwiesen sie sich auch lichtbeständig. In organischen Lösungsmitteln sind sie ziemlich schwer löslich. Der Schmelzpunkt des Jodiniumjodids liegt bei 166°.

Analyse:

0,1609 g Sbst.: 0,1665 g AgJ .

$C_{14}H_{14}OJ_2$ (Mol.-Gew. 452,05).

Berechnet:	Gefunden:
J 56,17 %.	J 55,90 %.

Überblick über die in vorstehender Arbeit dargestellten Verbindungen:

I. Teil.

1. p-Brom-o-jodtoluol, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot J$.
2. p-Bromtoluol-o-jodidchlorid, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot JCl_2$.
3. p-Brom-o-jodosotoluol, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot JO$.
4. Phenyl-p-brom-o-tolyljodiniumhydroxyd, $(C_6H_5)(C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot Br)J \cdot OH$.
5. Phenyl-p-brom-o-tolyljodiniumjodid, $(C_6H_5)(C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot Br)J \cdot J$.
6. Phenyl-p-brom-o-tolyljodiniumchloridplatinchlorid, $[C_6H_5(JCl)C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot Br]_2, PtCl_4$.

---

7. p-Brom-o-jodbenzoësäure, $C_6H_3 \cdot COOH \cdot J \cdot Br$.
8. Das Natriumsalz, $C_6H_3 \cdot JBr \cdot CO_2Na + 2H_2O$.
9. Das Bariumsalz, $[C_6H_3JBr \cdot CO_2]_2Ba + 2H_2O$.
10. Das Silbersalz, $C_6H_3JBr \cdot CO_2Ag$.
11. Der Methylester, $C_6H_3JBr \cdot CO_2CH_3$.
12. Der Äthylester, $C_6H_3JBr \cdot CO_2C_2H_5$.
13. Jodidchlorid des Methylesters, $C_6H_3 \cdot JCl_2 \cdot Br \cdot CO_2CH_3$.
14. o-Jod-p-brombenzoylchlorid, $C_6H_3JBr \cdot CO \cdot Cl$.
15. o-Jod-p-brombenzoylamid, $C_6H_3JBr \cdot CO \cdot NH_2$.
16. p-Brombenzoësäure-o-jodidchlorid, $C_6H_3 \cdot JCl_2 \cdot Br \cdot CO_2H$.
17. p-Brom-o-jodoso-benzoësäure, $C_6H_3 \cdot JO \cdot Br \cdot CO_2H$.

18. Das Natriumsalz, $C_6H_3 \cdot JO \cdot Br \cdot CO_2Na$.
19. Das Silbersalz, $C_6H_3 \cdot JO \cdot Br \cdot CO_2Ag$.
20. Das Kupfersalz, $[C_6H_3 \cdot JO \cdot Br \cdot CO_2]_2Cu$.

II. Teil.

21. Meta-jod-p-kresolmethyläther,
$$C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot OCH_3 \cdot J .$$

22. Parakresolmethyläther-o-jodidchlorid,
$$C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot OCH_3 \cdot JCl_2 .$$
23. Phenyl-p-kresolmethyläther-o-jodiniumjodid,
$$(C_6H_5)(C_6H_3 \cdot OCH_3 \cdot CH_3)J \cdot J .$$

24. Parakresolmethyläther-m-jodidchlorid,
$$C_6H_3 \cdot OCH_3 \cdot CH_3 \cdot JCl_2 .$$
25. m-Jodoso-p-kresolmethyläther,
$$C_6H_3 \cdot OCH_3 \cdot CH_3 \cdot JO .$$
26. p-Kresolmethyläther-m-jodosoacetat,
$$C_6H_3 \cdot OCH_3 \cdot CH_3 \cdot J(OOC \cdot CH_3)_2 .$$
27. Phenyl-p-kresolmethyläther-m-jodiniumjodid,
$$(C_6H_5)(C_6H_3 \cdot OCH_3 \cdot CH_3)J \cdot J .$$

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Willgerodt, spreche ich auch an dieser Stelle für sein gütiges Wohlwollen und seine liebenswürdige Unterstützung meinen verbindlichsten Dank aus. Ich betrachte es ferner als angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. Gattermann für das andauernde Interesse, das er dem stetigen Fortgang meiner Arbeit zuteil werden ließ, meinen besten Dank auszusprechen.

Rudolf Schloß.